

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-237639

(43)Date of publication of application : 20.09.1990

(51)Int.Cl.

B01J 20/04

A61L 9/16

B01D 53/34

(21)Application number : 01-055614

(71)Applicant : RASA KOGYO KK

(22)Date of filing : 08.03.1989

(72)Inventor : TAKEDA YOICHI

(54) ADSORBENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a powder-type adsorbent which is hardly soluble, excellent in heat resistance, and adsorbs or deodorizes bad smell of basic or acid compd. by incorporating one or more kinds of  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  into hardly-soluble calcium phosphate by an ion exchange method.

CONSTITUTION: An aqueous solution contg. one or more kinds of bivalent heavy metal ions ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) and hardly-soluble calcium phosphate is mixed and stirred to effect the ion exchange between Ca ion in calcium phosphate and heavy metal ions. The substitute with the heavy metal thus obtd. is useful as a powder-type adsorbent having excellent insolubility and heat resistance which rapidly adsorbs and deodorizes bad smell of basic or acid compounds.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-237639

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月20日

B 01 J 20/04  
A 61 L 9/16  
B 01 D 53/34

A 6939-4G  
D 7305-4C  
B 8822-4D

116

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 吸着剤

⑯ 特 願 平1-55614

⑰ 出 願 平1(1989)3月8日

⑱ 発 明 者 武 田 洋 一 兵庫県川西市南花屋敷1丁目13番18号

⑲ 出 願 人 ラサ工業株式会社 東京都中央区京橋1丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 尾股 行雄

明 細 書

1. 発明の名称

吸着剤

2. 特許請求の範囲

1. 難溶性リン酸カルシウムに  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  のうち一種もしくは数種をイオン交換により導入してなる吸着剤。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は吸着剤に関するものであり、さらに詳しくは、4大悪臭物質をはじめとする各種の塩基性物質および酸性物質を吸着する能力にすぐれ、各種の吸着および脱臭用途に使用できる吸着剤に関するものである。

【従来の技術およびその問題点】

近年、脱臭剤は単に粉末や粒状品として使用されるだけでなく、各種の樹脂、プラスチックや紙類等に混合、添加された形の脱臭製品向けのニーズが増大している。しかし、従来の脱臭

基材は必ずしもこのようなニーズに対応しきれるものではない。例えば、代表的な脱臭剤として知られる活性炭は、様々な悪臭物質を物理的に吸着する能力にすぐれ、大量に使用されているが、黒色であるため白色の母材への混合は脱臭商品の価値を低下させる。一方、活性炭の欠点を補うものとして開発されている化学吸着系脱臭剤の多くは、悪臭物質のうちの塩基性もしくは酸性物質の一方にのみ有効なものである。

これらが、様々な用途に応じて混合、加工される際、粉碎、加熱等の工程を通して変質し、しばしば脱臭性能を損なう。塩基性および酸性物質の両方に効果のある基材においても、色相、水溶性および加熱に対する安定性のすべてに満足いくものはほとんどなく、いずれも加工上の問題点を有する。

水溶性について述べるならば、プラスチック中へ混合加工する場合に、水分を伴うことにより、プラスチックの架橋を阻害したり、更に製品化後に水に溶出し、脱臭性能を失わしめる可

能性があるため、難溶性であることが必要である。

また、植物抽出油系消臭剤は、無機担体への含浸により、加工性、耐熱性が向上されているが、200～300℃で消臭成分が分解するためその用途が限定されている。

本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたもので、塩基性および酸性の悪臭物質をすみやかに吸着、脱臭し、難溶性かつ耐熱性にすぐれている粉末状の吸着剤を得ることによって、上記の問題点を解決することを目的としている。

#### 【問題点を解決するための手段】

上記目的達成のため、本発明者らは、いくつかの難溶性リン酸カルシウムが、その結晶中の $\text{Ca}^{2+}$ を、 $\text{Zn}^{2+}$ などの重金属イオンとイオン交換する性質に着目し、このイオン置換体が塩基性および酸性物質を吸着することを見出し、本発明に至ったものである。

すなわち本発明の吸着剤は、難溶性リン酸カ

$5\text{H}_2\text{O}$ 、各種のカルシウムアパタイト $\text{Ca}_{10-2}(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_{8-2}\text{X}_{2-2}$  ( $0 < Z \leq 1$ ;  $\text{X} = \text{OH}, \text{F}, \text{Cl}$ ) があげられる。これらのリン酸カルシウム類は、その結晶構造を保ったままカルシウムイオンを水溶液中の種々の重金属イオンと置換する能力を有する。中でもヒドロキシアパタイトはすぐれたイオン交換能力を有する。

重金属イオンとしては、 $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ などの種々の化合物と安定な錯体を生じるものを使用できる。イオン交換容量は、金属イオンの種類により異なるが、吸着剤として利用するには、 $\text{Zn}^{2+}$ が最も適している。 $\text{Zn}^{2+}$ は毒性が比較的小さくかつリン酸カルシウムに導入した際着色がない。しかし、他の重金属イオンも十分に使用できるものである。

本発明の吸着剤は、塩基性および酸性物質の吸着にすぐれ、特に初期吸着速度が大きい。両物質混合臭気もよく脱臭する。

ルシウムに $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ のうち一種もしくは数種をイオン交換により導入してなるものである。

本発明による吸着剤は、塩基性および酸性物質を脱臭し、難溶性かつ耐熱性にすぐれ、ことに亜鉛の置換体は白色粉末であるためきわめて加工性に富むものである。

本発明の吸着剤を製造するに際しては、2価の重金属イオンを含む水溶液と難溶性リン酸カルシウムとを単に混合、攪拌すればよい。これによって、難溶性リン酸カルシウム中の $\text{Ca}$ イオンが溶出し、それと等量の重金属イオンが水溶液から難溶性リン酸カルシウム中に導入される。かくして得られた重金属イオン置換体を水溶液から分離し、洗浄、乾燥して吸着剤とする。

本発明で使用するイオン交換能を有する難溶性リン酸カルシウムとしては、第二リン酸カルシウム $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、オクタリン酸カルシウム $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_5 \cdot$

本発明の吸着剤の水溶性は、溶液の酸性が強まるにつれ徐々に増大するが中性～塩基性溶液中ではきわめて小さい。また、本発明脱臭剤は加熱に対して約800℃まで安定で、吸着性能を損なわない。

#### 【実施例】

次に実施例および比較例により本発明を更に詳細に説明する。

#### 比較例

重金属イオンを置換していないヒドロキシアパタイト0.5gを、容量3ℓのにおい袋に入れ、 $\text{N}_2$ ガスで稀釈調製した300ppmアンモニアガス $\text{NH}_3$ または300ppm硫化水素ガス $\text{H}_2\text{S}$ を導入し、室温下5分間の臭気濃度を1分毎にガス検知管で測定した。結果を表1に示す。

表 1

ヒドロキシアパタイトの脱臭能力試験

(分)	0	1	2	3	4	5
ガス						
NH <sub>3</sub>	300	290	288	285	285	285
H <sub>2</sub> S	300	300	297	298	295	297

(単位: ppm)

## 実施例 1

ヒドロキシアパタイトをpH5に調整した硝酸亜鉛溶液中にて混合攪拌しながら、イオン交換を行う。これを分離、洗浄、乾燥後、吸着剤とする。イオン交換については、溶出したCa<sup>2+</sup>イオンと減少したZn<sup>2+</sup>が化学的に等量であることから確認されている。

このZn<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトからなる吸着剤 0.5gを、容量3ℓのにおい袋に入れた。N<sub>2</sub>ガスで希釈調製した300ppmアンモニアガスNH<sub>3</sub>、300ppm硫化水素ガスH<sub>2</sub>S、150ppmトリメチルアミンガス(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N、

ppmメチルメルカプタンガスの混合ガスを導入し、室温下5分間の臭気濃度の変化をガス検知管で測定した。結果を表3に示す。

表 3

Zn<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトの脱臭能力試験(2)

(分)	0	1	2	3	4	5
ガス						
混合ガス						
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	60	1	—	N.D.	—	N.D.
CH <sub>3</sub> SH	80	—	N.D.	—	—	N.D.

(単位: ppm)

## 実施例 3

リン酸三カルシウムをpH5に調整した硝酸亜鉛溶液中にて混合攪拌しながら、イオン交換を行う。これを分離、洗浄、乾燥後、吸着剤とする。イオン交換については実施例1と同様に確認された。

150ppmメチルメルカプタンガスCH<sub>3</sub>SHのいずれか一種をにおい袋に導入し、室温下5分間の臭気濃度を1分毎にガス検知管で測定した。結果を表2に示す。

表 2

Zn<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトの脱臭能力試験(1)

(分)	0	1	2	3	4	5
ガス						
NH <sub>3</sub>	300	10	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
H <sub>2</sub> S	300	5	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	150	12	10	10	8	8
CH <sub>3</sub> SH	150	2	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(単位: ppm)

## 実施例 2

実施例1と同じ方法で調製したZn<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトからなる吸着剤 0.5gを、容量3ℓのにおい袋に入れ、N<sub>2</sub>ガスで希釈調製した60ppmトリメチルアミンガスおよび80

このZn<sup>2+</sup>置換リン酸三カルシウムからなる吸着剤 0.5gを実施例1と同じ方法に従ってガス吸着テストを行った。その結果を表4に示す。

表 4

Zn<sup>2+</sup>置換リン酸三カルシウムの脱臭能力試験

(分)	0	1	2	3	4	5
ガス						
NH <sub>3</sub>	300	280	263	240	212	203
H <sub>2</sub> S	300	285	253	235	220	212

(単位: ppm)

## 実施例 4

ヒドロキシアパタイトをpH5に調整した硝酸亜鉛溶液中にて混合攪拌し、後は実施例1と同じ方法に従ってガス吸着テストを行った。その結果を表5に示す。

表 5

Pb<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトの  
脱臭能力試験

ガス \ (分)	0	1	2	3	4	5
NH <sub>3</sub>	300	8	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
H <sub>2</sub> S	300	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(単位: ppm)

## 実施例 5

ヒドロキシアパタイトをpH5に調整した硝酸銅溶液中にて混合攪拌し、後は実施例1と同じ方法に従ってガス吸着テストを行った。その結果を表6に示す。

表 6

Cu<sup>2+</sup>置換ヒドロキシアパタイトの  
脱臭能力試験

ガス \ (分)	0	1	2	3	4	5
NH <sub>3</sub>	300	7	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
H <sub>2</sub> S	300	3	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.

(単位: ppm)

## 実施例 6

実施例1で得られた吸着剤10gを純水100g中で1時間攪拌後、固形分を濾過分離して、濾液中のH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>量を分析した。その結果を表7に示す。

表 7

難溶性についての試験

液 温	浸出液 100g の H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 濃度
5℃	0.1g 以下
20℃	0.1g 以下
50℃	0.1g 以下

## 実施例 7

実施例1で得られた吸着剤10gを磁性ルツボに入れ電気炉中で2時間加熱し、その加熱減量を測定した。その結果を表8で示す。

表 8

耐熱性についての試験

加 熱 温 度	加 熱 後 の 減 量
400℃	1% 以下
500℃	1% 以下
600℃	1% 以下

## 実施例 8

実施例6, 7にて処理した吸着剤につき、実施例1と同様のガス吸着テストを行い、その結

果を表9に示した。

表 9

難溶性試験品、耐熱性試験品の脱臭テスト

処理	分	0分	2分	5分
	ガス			
難溶性試験品 (50℃浸出)	NH <sub>3</sub>	300	5	N.D.
	H <sub>2</sub> S	300	3	N.D.
耐熱性試験品 (600℃)	NH <sub>3</sub>	300	10	N.D.
	H <sub>2</sub> S	300	5	N.D.
無処理品	NH <sub>3</sub>	300	N.D.	N.D.
	H <sub>2</sub> S	300	N.D.	N.D.

(単位: ppm)

## 〈発明の効果〉

以上の説明からわかるように、本発明の吸着剤は塩基性物質および酸性物質、さらには両者の混合臭気も迅速に脱臭し、難溶性でかつ熱に対して安定であるため、各種の脱臭用途その他に広範に適用できるものである。